I.

Untersuchungen

über

Diphenylamindicarbonsäuren.

II.

Über

2-Aminonaphtalin-8-merkaptan.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

HEINRICH ADOLF HOZ

AUS **AADORF** (THURGAU).

ZÜRICH

BUCHDRUCKEREI W. CORADI-MAAG

1907

I.

Untersuchungen

über

Diphenylamindicarbonsäuren.

II.

Über

2-Aminonaphtalin-8-merkaptan.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

VON

HEINRICH ADOLF HOZ

AUS AADORF (THURGAU).

ZÜRICH

BUCHDRUCKEREI W. CORADI-MAAG

1907

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Prof. Dr. *R. Nietzki* und Prof. Dr. *F. Fichter*.

Basel, den 28. November 1906.

Der Dekan:

Prof. Dr. Karl Vonder Mühll.

Der erste Teil der vorliegenden Arbeit wurde in der Ecole de Chimie der Universität Genf ausgeführt unter der Leitung von Herrn Dr. *Ullmann,* während der zweite Teil unter Herrn Prof. Dr. *F. Fichter* im Laboratorium der Universität Basel entstand.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Prof. Dr. *C. Graebe* und Herrn Prof. Dr. *R. Nietzki,* ganz besonders aber Herrn Dr. *F. Ullmann* und Herrn Prof. Dr. *F. Fichter* für die Anregung zu dieser Arbeit sowohl, als auch für die mir bei deren Ausführung erteilten, bewährten Ratschläge meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546418_0148

ERSTER TEIL

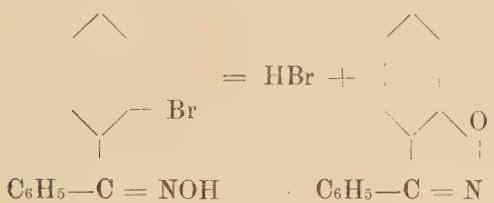
UNTERSUCHUNGEN

ÜBER

DIPHENYLAMINDICARBONSÄUREN.

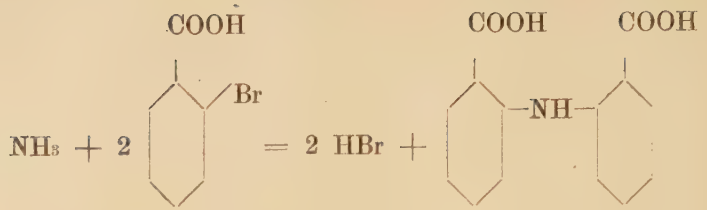
THEORETISCHER TEIL.

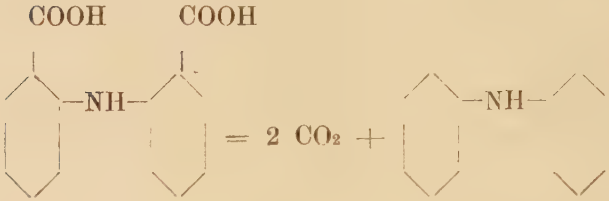
Vor einigen Jahren teilten *Cathcart* und *V. Meyer*[1]) mit, dass das o-Brombenzophenon durch alkalische Hydroxylaminlösung auf dem Wasserbad entbromt werde und dass auch das fertige Oxim dieses Ketons beim Erwärmen mit Natronlauge seinen Bromgehalt abgibt gemäss der Gleichung:



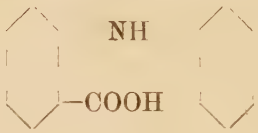
Diese Beobachtung regte bei *Heidenreich* und *V. Meyer*[2]) die Frage an, ob nicht etwa das Brom in der o-Brombenzoësäure selbst ähnlich den Halogenen der Fettkörper beweglich und durch andere Gruppen ersetzbar sei. Genannte beiden Chemiker versuchten nun mit Hülfe der o-Brombenzoësäure und wässerigem Ammoniak Anthranilsäure darzustellen. Nach vielen Versuchen im zugeschmolzenen Rohr erhielten sie wenig Anthranilsäure, reichliche Mengen an Salicylsäure, da das wässerige Ammoniak als Alkali wirkte und ein Nebenprodukt, das sie als Diphenylamin erkannten, entstanden durch Spaltung einer Carbonsäure:

[1]) B. 25. 2188
[2]) B. 25. 2189

I. 

II. 

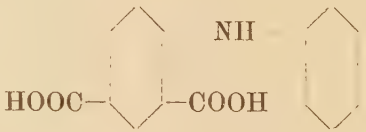
Eine Diphenylaminmonocarbonsäure, die Phenylanthranilsäure.



wurde von *Graebe* und *Lagodzinski* [1]) dargestellt. Mit concentrierter Schwefelsäure erwärmt ging diese Säure in Acridon:

über.

as-Anilidoisophtalsäure ist eine von *Schöpf* [2]) behandelte Diphenylamindicarbonsäure:



[1]) Ann. 276. 36—43. B. 25. 1733.
[2]) B. 25. 1982

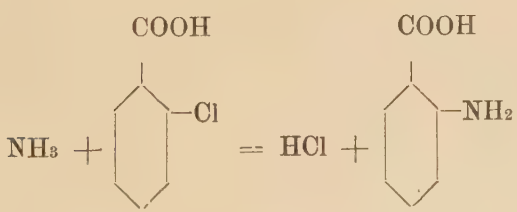
welche die Carboxylgruppen in demselben Benzolkern enthält. Erwärmt mit concentrierter Schwefelsäure geht sie in Acridoncarbonsäure über, und bei der trockenen Destillation in Diphenylamin.

Es war nun meine Aufgabe Diphenylamindicarbonsäuren herzustellen, welche die Carboxylgruppen nicht in demselben Benzolkern enthalten und sie einer nähern Untersuchung zu unterwerfen.

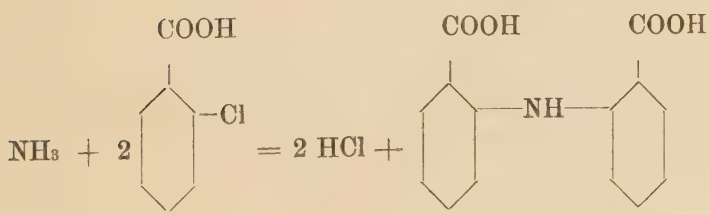
Ich stellte in erster Linie die von *Heidenreich* und *V. Meyer* als Zwischenprodukt erhaltene Diphenylamindicarbonsäure dar.

Ullmann [1]) hatte seiner Zeit o-Chlorbenzoësäure und Anilin mit Kupferpulver (Cu) als Katalysator condensiert und dabei gute Resultate an Diphenylamincarbonsäure erhalten. In diesem Sinne verfolgte ich nun meine Versuche. Zuerst wurde o-chlorbenzoësaures Kalium mit concentriertem Ammoniak und Kupferstaub im zugeschmolzenen Rohr condensiert, und zwar, indem ich o-Chlorbenzoësäure in nicht zuviel concentriertem Ammoniak erst im Rohr löste und dann das Kupfer zugab. Nachdem man im Ofen auf ca. 125° erhitzt hatte, wurde das Produkt mit Wasser ausgezogen und die Säure mit verdünnter Salzsäure ausgefällt. Ich erhielt auf diese Weise 33 % Diphenylamindicarbonsäure und 55 % Anthranilsäure. Der Vorgang vollzieht sich wahrscheinlich nach folgenden Gleichungen:

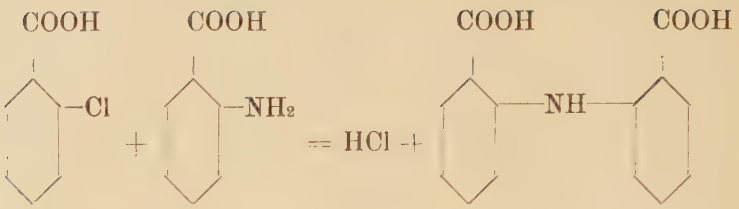
I.



II.

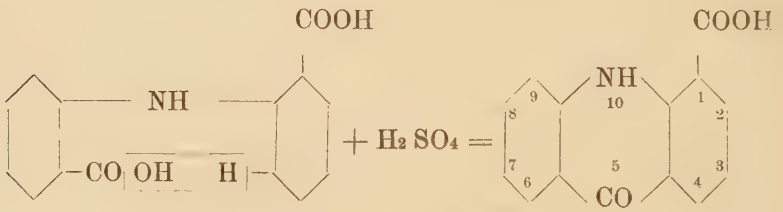


[1]) B. 36. 2383

III. 

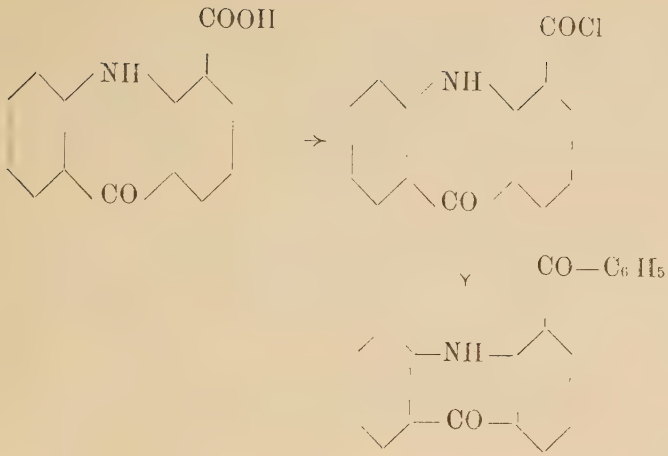
Nun versuchte ich Anthranilsäure mit o-Chlorbenzoësäure direkt zu condensieren. Nach vielen vergeblichen Versuchen im zugeschmolzenen Rohr und im offenen Kolben, bei welchen ich mit verschiedenen Temperaturen und verschiedenen Lösungsmitteln operierte, fand ich endlich, dass unter Verwendung von Amylalkohol als Lösungsmittel und bei Gegenwart von Natriumcarbonat, welches die gebildete Salzsäure binden sollte, nebst Kupferstaub die Condensation glatt verlief. Es gelang auch auf dieselbe Art und Weise die m- und p-Amidobonzoësäure zu condensieren, wobei unsymmetrische Diphenylamindicarbonsäuren entstehen.

Diese Diphenylamindicarbonsäuren behandelte ich nachher mit concentrierter Schwefelsäure, woraus die Acridoncarbonsäuren resultierten:



Zur nähern Kenntnis derselben stellte ich ausserdem die Ester dar.

Ich behandelte ferner die 1-Acridoncarbonsäure mit Phosphorpentachlorid in Benzollösung und darauf mit Aluminiumchlorid. Es entsteht dadurch das 1-Benzoylacridon:


COOH
NH
CO
COCl
NH
CO
CO—C6 H5
NH
CO

PRAKTISCHER TEIL.

Darstellung der o-Chlorbenzoësäure.

Um die o-Chlorbenzoësäure darzustellen, ging man von o-Toluidin aus, welches in das o-Chlortoluol übergeführt wurde. Dieses letztere Produkt wurde durch Oxydation in die gewünschte o-Chlorbenzoësäure verwandelt.

Dies geschieht nach folgender Vorschrift:

In einem Rundkolben von ca. $1^1/_2$ Liter Inhalt fügt man zur grünen Lösung von 44 g Cuprichlorid in 100 ccm 33%iger roher Salzsäure und 20 ccm Wasser 15 g Zinkblechstreifen hinzu und erhitzt zum Sieden, bis die anfangs dunkelbraune Lösung hellbraun gefärbt wird und das gebildete Cuprochlorid sich als farblose Krystallhaut auszuscheiden beginnt. Unterdessen gibt man in ein dickwandiges Becherglas ca. 600 g grob zerschlagenes Eis, gibt unter Kühlung ca. 150 ccm rohe Salzsäure (33%) hinzu, wobei die Temperatur auf — 18° sinkt und rührt hierauf 50 g o-Toluidin ein. Dasselbe löst sich zuerst und scheidet sich alsbald als salzsaures Salz in Form eines weissen Kristallbreis aus. Man fügt nun in ziemlich raschem Tempo eine Lösung von 33,5 g Natriumnitrit in 100 ccm Wasser unter kräftigem Rühren hinzu, wobei das ausgeschiedene Chlorhydrat wieder in Lösung geht. Die Temperatur bleibt bei richtig geleiteter Operation unter 0° und Jodkaliumstärkepapier wird schwach gebläut. Die klare Diazoniumlösung giesst man nun ziemlich rasch in die unterdessen

fast völlig entfärbte heisse Cuprochloridlösung ein, indem man durch fortwährendes Erhitzen dafür sorgt, dass die Temperatur ca. 30—40° beträgt. Unter kräftiger Stickstoffentwicklung scheidet sich das Chlortoluol als braunes Oel ab. Man treibt nun mit Wasserdampf über, fügt zum Destillat etwas Natronlauge, um gleichzeitig gebildetes o-Kresol aufzulösen und trennt das schwach rötlich gefärbte o-Chlortoluol von der alkalischen Lösung im Scheidetrichter.

Man erhält auf diese Weise 49 g Rohprodukt, das durch kurzes Erhitzen mit einigen Grammen Schuppennatron entwässert und zugleich gereinigt wird. Die noch darauffolgende Destillation ergab 47 g reines bei 155—156° siedendes, völlig farbloses o-Chlortoluol, was einer Ausbeute von 81% entspricht.

Bei der Oxydation von o-Chlortoluol zu o-Chlorbenzoësäure ging ich nach den Angaben von *Emmerling*[1]) vor:

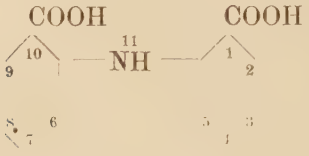
80 g o-Chlortoluol werden mit 240 g Kaliumpermanganat und 8 Liter Wasser in einem Blechkasten während 7 bis 8 Stunden erhitzt bis die Flüssigkeit fast völlig farblos wird. Zum Schluss setzt man ein wenig Alkohol zu, um das Kaliumpermanganat schneller zu reduzieren. Nach dem Entfärben wird eventuell überschüssiges Chlortoluol abdestilliert und dann der ausgeschiedene Braunstein abfiltriert. Letzterer wird noch einige Male mit Wasser ausgekocht, der Auszug zum Filtrat gesetzt und dieses bis auf ca. 300 ccm eingedampft. Das in dieser Weise entstandene Kaliumsalz der o-Chlorbenzoësäure wird nun mit conc. Salzsäure vollständig zersetzt, abfiltriert und ausgewaschen mit Wasser. Ist die Salzsäure völlig entfernt, so trocknet man die o-Chlorbenzoësäure bei 105 bis 110°. Die Mutterlauge wird mit dem Waschwasser vereinigt und eingedampft, wodurch man noch etwas o-Chlorbenzoësäure erhalten kann. Ich erhielt so aus 80 g o-Chlortoluol 72 g reine bei 137° schmelzende o-Chlorbenzoësäure, was 73% Ausbeute entspricht.

Da ich für meine Untersuchungen das Kaliumsalz der freien Säure vorzog, so wurde letztere mit einem halben Molekül Kaliumkarbonat versetzt, in möglichst wenig Wasser gelöst und hierauf zur Trockne verdampft. Die Umsetzung geht quantitativ.

---

[1]) B. 8. 880

Diphenylamin-1-10-dicarbonsäure.



Um diese Säure darzustellen, verfuhr ich folgendermassen:

3 g o-chlorbenzoësaures Kalium werden mit 5 ccm concentriertem Ammoniak und 0,01 g Kupferstaub in eine Röhre eingeschmolzen und 1½ Stunden auf 120 bis 125 ° erhitzt. Nach dem Öffnen des Rohres wird der Inhalt mit Wasser ausgezogen und filtriert. Behandelt man nun das Filtrat mit verdünnter Salzsäure, so fällt ein grauer, voluminöser Niederschlag aus, der nebst Anthranilsäure und unzersetzter Chlorbenzoësäure die gesuchte Säure enthält. Dieses Gemisch wird gekocht und heiss filtriert, wobei Anthranilsäure und o-Chlorbenzoësäure in Lösung gehen, die Diphenylamindicarbonsäure aber zurückbleibt. Sie wird mit heissem Wasser ausgewaschen und getrocknet. Man erhält auf diese Weise 0,2 g bei 262 bis 264 ° schmelzende Säure. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man dieselbe rein mit dem Schmelzpunkt 295 °.

Elementaranalyse:

0,1162 g Substanz gaben 6,1 ccm N bei 25 ° und 723 mm
0,1236 g Substanz gaben 0,0516 g H_2O und 0,3009 g CO_2

Berechnet für $C_{14}H_{11}O_4N$:	Gefunden:
N = 5,45 %	N = 5,58 %
C = 65,37 %	C = 65,39 %
H = 4,28 %	H = 4,63 %

Das Filtrat enthält die Anthranilsäure in Lösung. Dieselbe wird mit Natriumcarbonat neutralisiert und mit Kupferacetatlösung in mit einigen Tropfen Essigsäure angesäuertem Wasser versetzt. Dadurch fällt die Anthranilsäure als anthranilsaures Kupfer aus, welches abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet wird. So resultieren 1,3 g anthranilsaures Kupfer.

Kupferbestimmung:

0,1191 g Subst. geben 0,0286 g CuO.

Berechnet für $C_{14}H_{12}O_4N_2Cu$:	Gefunden:
Cu = 18,81 %	Cu = 18,97 %

Ein gleicher Versuch mit denselben Mengen 2 Stunden auf 130° erhitzt, ergaben 0,6 g Diphenylamin-1-10-dicarbonsäure und 1,3 g anthranilsaures Kupfer, also eine Ausbeute von 55 % Anthranilsäure (umgerechnet aus dem Kupfersalz) und 33 % reine Diphenylamindicarbonsäure.

Kondensation der o-Chlorbenzoësäure mit Anthranilsäure.

Ich versuchte nun o-Chlorbenzoësäure und Anthranilsäure direkt aufeinander einwirken zu lassen.

1,5 g Anthranilsäure, 2 g (je ein Molekül) o-chlorbenzoësaures Kalium, Spuren von Kupfer und wenig Wasser wurden im zugeschmolzenen Rohr 1½ Stunden auf 130° erhitzt. Das Reaktionsprodukt bestand aus zusammen geballten schwarzen Krystallen in fast farbloser Flüssigkeit. Der Rohrinhalt wurde mit Wasser ausgespühlt, filtriert und ausgewaschen. Das Filtrat reagiert schwach sauer und enthält wenig gelöste unangegriffene Ausgangsmaterialien. Der Rückstand wird mit Ammoniak gekocht, wobei sich der grösste Teil dunkelbraun löst und filtriert. Aus dem braunen Filtrat wird durch Salzsäure ein gelbbrauner Körper gefällt, welcher die gesuchte Säure darstellt. Man erhitzt zum Sieden und filtriert heiss ab, um eventuell vorhandene Ausgangsmaterialien in Lösung zu bringen, wascht mit heissem Wasser gründlich aus und trocknet auf dem Wasserbad. Man erhält so 1,6 g bei 273° schmelzendes Rohprodukt. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man die Diphenylamin-1-10-dicarbonsäure rein als kleine graugelbe Krystalle. Ausbeute 1,5 g = 58 % der Theorie. Schmelzpunkt 295°.

Ein weiterer Versuch wurde wie folgt angestellt:

2,2 g Anthranilsäure und 3 g o-chlorbenzoësaures Kalium werden in möglichst wenig Amylalkohol am Rückflusskühler gelöst und hierauf eine kleine Messerspitze Kupferstaub hinzugegeben. Es tritt sofort eine lebhafte Reaktion ein, die durch fünfstündiges Erhitzen am Rückflusskühler zu Ende geführt wird. Während des Erhitzens färbt sich die Lösung immer mehr grau, es fallen Chlorkalium-Krystalle aus und schliesslich erhält man einen grauen Brei. Ist die Reaktion beendigt, so macht man mit Natriumkarbonat stark alkalisch und treibt mit Wasserdampf den Amylalkohol über; dabei geht alles ausser Kupfer in Lösung. Die dunkelbraune Flüssigkeit wird filtriert und

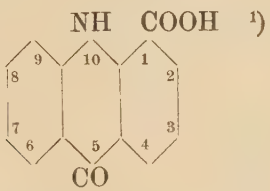
das Filtrat mit Salzsäure stark angesäuert. Der gelbbraune Körper, welcher dadurch ausfällt, wird heiss abfiltriert, ausgewaschen und getrocknet. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man 2,1 g reine Diphenylamindicarbonsäure vom Schmelzpunkt 295 °. 53 % Ausbeute.

Ein dritter Versuch ergab noch bessere Resultate:

3,7 g Anthranilsäure und 5 g o-chlorbenzoësaures Kalium werden in möglichst wenig Amylalkohol gelöst. Hierauf werden 1,3 g (½ Molekül auf je 1 Molekül o-chlorbenzoësaures Kalium) festes Natriumkarbonat und eine Spur Kupfer hinzugegeben. Man erhitzt in gleicher Weise wie bei vorigem Versuch ca. 5 Stunden. Nach Beendigung der Reaktion ist ein dunkelgrüner, ziemlich dicker Brei entstanden, der wie vorhin behandelt wird. Auf diesem Wege erhält man 5,9 g bei 295 ° schmelzendes Reinprodukt, was einer Ausbeute von 88 % entspricht.

Die Diphenylamin-1-10-dicarbonsäure ist unlöslich in Wasser, Benzol, Chloroform und Ligroin. Sie löst sich sehr leicht in Natronlauge unter bräunlicher Färbung; auch in conc. Schwefelsäure löst sie sich, in der Kälte mit schwach brauner Farbe, während in der Hitze eine gelbbraune, stark blau fluorescierende Lösung entsteht. Heisser Alkohol löst die Diphenylamindicarbonsäure mässig leicht auf; beim Erkalten krystallisiert sie in Nadeln aus.

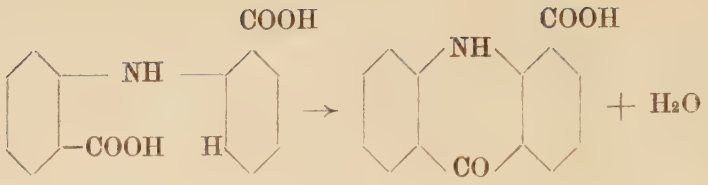
Acridon-1-carbonsäure.



[1])

Die Bildung der Acridoncarbonsäure aus der Diphenylamindicarbonsäure vollzieht sich durch Erwärmen mit concentrierter Schwefelsäure in folgendem Sinne:

[1]) Bezeichnung nach *Richter*'schen Tabellen.



Nach einigen Versuchen im Reagenzglas fand ich, dass bei folgenden Bedingungen die Acridonbildung am günstigsten verläuft:

In einen kleinen Rundkolben werden 2 g Diphenylamindicarbonsäure mit 20 g (10fache Gewichtsmenge) concentrierter Schwefelsäure versetzt und ca. $1^1/_2$ Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Es entsteht eine grünbraune, blaugrün-fluorescierende Lösung, welche allmälig dunkelgrün und dickflüssig wird. Nach dem Erkalten versetzt man vorsichtig mit Wasser unter fortwährendem Abkühlen bis alle entstandene Acridoncarbonsäure ausgefällt ist. Der grüne voluminöse Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Die Erfahrung zeigt, dass sich der Körper dann am leichtesten abfiltrieren lässt, wenn man die schwefelsaure Lösung sich langsam abkühlen lässt, nicht zu rasch Wasser zugibt und nachher heiss abfiltriert. Die Ausbeute an Rohprodukt, welches bei 312 bis 314° schmilzt ist quantitativ. Nach der Krystallisation aus Alkohol erhält man die Acridon-1-carbonsäure in Form von kleinen grünen Nadeln vom Schmelzpunkt 324 bis 325°. Ausbeute 89 %.

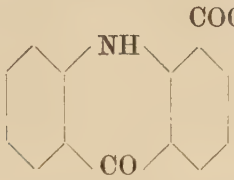
Elementaranalyse:

0,1057 g Substanz gaben 5,5 ccm N bei 23° und 733,4 mm
0,1189 g Substanz gaben 0,0417 g H_2O und 0,3069 g CO_2

Berechnet für $C_{14}H_9NO_3$:	Gefunden:
N = 5,83 %	N = 5,67 %
C = 70,28 %	C = 70,39 %
H = 3,77 %	H = 3,89 %

Die Acridon-1-carbonsäure ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Natronlauge und concentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe und starker grüner Fluorescenz; ist schwer löslich in heissem Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Ligroin mit schwach gelber Farbe.

Methylester der Acridon-1-carbonsäure.



Es wurde die Methylierung erst mit Methylalkohol und Schwefelsäure versucht:

0,5 g Acridoncarbonsäure, 1 g Methylalkohol und 1 ccm konzentrierte Schwefelsäure ergaben nach 3- bis 4stündigem Erhitzen am Rückflusskühler und nachherigem Behandeln mit Wasser und Ammoniak nur 20 % Ausbeute an Methylester.

Ein weiterer Versuch mit Dimethylsulfat ergab bessere Resultate und zwar nach folgenden Verhältnissen.

Zu 0,5 g Acridon-1-carbonsäure in 2,1 g (1 Molekül) 10 %igem Natriumcarbonat gelöst, gibt man nach dem Erkalten 0,38 g (1,5 Moleküle) Dimethylsulfat zu und schüttelt einige Zeit ununterbrochen; es fallen kleine braune Krystalle aus, welche nichts anderes als der gesuchte Ester sind. Fallen keine Krystalle mehr aus, so wird das Gemisch zum Sieden erhitzt und zwar muss es alkalisch reagieren, um eventuell ausgefallene Acridoncarbonsäure wieder in Lösung zu bringen. Der Ester wird heiss abfiltriert, mit heissem Wasser ausgewaschen und getrocknet. Zum Filtrat werden noch einige Tropfen Dimethylsulfat zugegeben und geschüttelt, um den letzten Rest der Säure zu methylieren. Auf diese Weise erhält man 94 % bei 164 ° schmelzendes Rohprodukt. Dasselbe wird aus Methylalkohol umkrystallisiert. Es resultieren dabei kleine gelbe Nadeln, welche bei 172 ° schmelzen. Ausbeute an reinem Ester 91 %.

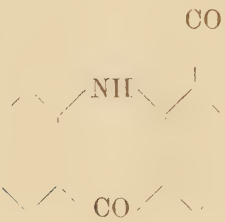
Elementaranalyse:

0,1283 g Substanz gaben 6,7 ccm N bei 16 ° und 728 mm
0,1375 g Substanz gaben 0,0593 g H_2O und 0,3532 g CO_2

Berechnet für $C_{15}H_{11}O_3N$:	Gefunden:
N = 5,53 %	N = 5,82 %
C = 71,14 %	C = 71,22 %
H = 4,34 %	H = 4,62 %

Der Methylester der Acridon-1-carbonsäure löst sich sehr schwer in viel heissem Wasser zu einer schwach gelben Lösung, welche blaue Fluorescenzerscheinungen zeigt, ebenso in concentrierter Schwefelsäure, nur sind die Farbenerscheinungen in letzterer intensiver. Die Lösung in heissem Alkohol zeigt violette Fluorescenz, während in Chloroform dieselbe wieder blau ist. Die Lösung ist in beiden Fällen schwach gelb gefärbt. Äther, Benzol und Ligroin lösen den Körper sehr leicht in der Wärme unter schwacher Gelbfärbung.

1-Benzoylacridon.



Dieses Condensationsprodukt wurde mit Hülfe von Phosphorpentachlorid und Aluminiumtrichlorid erhalten.

1 g Acridoncarbonsäure, 10 g (10fache Gewichtsmenge) thiophenfreies Benzol und 1,1 g ($1^1/_4$ Molekül) Phosphorpentachlorid werden in einem vollständig trockenen Kolben am Rückflusskühler mit aufgesetztem Chlorcalciumrohr erhitzt bis beinahe vollständige Lösung eintritt. Hierauf setzt man 2 g Aluminiumchlorid hinzu, wodurch alles gelöst wird und die anfangs gelbe Farbe in dunkelorange umschlägt. Die Flüssigkeit wird noch einige Zeit unter beständigem Schütteln erhitzt und dann mit Eiswasser behandelt, worauf ein grüngelber Niederschlag ausfällt. Das überschüssige Benzol wird abdestilliert, der Körper abfiltriert und mit heissem Wasser ausgewaschen. Den reinen Rückstand kocht man mit Natronlauge und filtriert ab. Es bleibt eine gelbraune, körnige Masse zurück, welche mit Wasser ausgewaschen und nachher getrocknet wird. Ausbeute an Rohprodukt 75 %. Schmelzpunkt 183 °. Das Filtrat mit Salzsäure angesäuert ergibt unangegriffene Acridoncarbonsäure. Der neue Körper, 1-Benzoylacridon, löst sich in conc. Schwefelsäure dunkelorange mit grüner

Fluorescenz und fällt durch Wasser wieder unverändert aus. Zum Reinigen krystallisiert man aus Alkohol um, aus welchem feine goldgelbe Nadeln resultieren. Ausbeute 71 %. Schmelzpunkt 189 °.

Elementaranalyse:

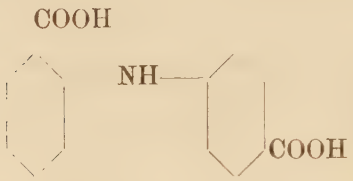
0,0905 g Substanz gaben 3,9 ccm N bei 16 ° und 738,8 mm
0,1079 g Substanz gaben 0,0394 g H_2O und 0,3161 g CO_2

Berechnet für $C_{20}H_{13}O_2N$:	Gefunden:
N = 4,68 %	N = 4,87 %
C = 80,26 %	C = 79,84 %
H = 4,34 %	H = 4,06 %

Das 1-Benzoylacridon ist in Wasser und Natronlauge unlöslich, in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Ligroin ziemlich leicht löslich, unter intensiver Gelbfärbung.

Kondensation der o-Chlorbenzoësäure mit p-Amidobenzoësäure.

Diphenylamin-3-10-dicarbonsäure.



Um diese Säure darzustellen, verfuhr ich analog wie bei der Gewinnung der Diphenylamin-1-10-dicarbonsäure:

2,5 g o-chlorbenzoësaures Kalium werden mit 1,9 g p-Amidobenzoësäure in einem trockenen Kolben am Rückflusskühler in möglichst wenig Amylalkohol gelöst, dann 1,3 g (1 Molekül) Natriumcarbonat und eine kleine Messerspitze Kupferstaub zugegeben und ca. 5 Stunden erhitzt. Die anfangs braune Lösung wird bald grün und es entsteht ein dicker Brei analog wie bei der Darstellung der Diphenylamin-1-10-dicarbonsäure, nur ist die grüne Farbe bedeutend dunkler. Dieser Brei wird nun mit Natriumcarbonatlösung stark verdünnt und der Amylalkohol mit Wasserdampf abdestilliert. Es löst sich alles ausser dem Kupfer zu einer schwarzbraunen Flüssigkeit. Diese wird filtriert und das Filtrat mit Salzsäure stark angesäuert, wodurch ein grauer, voluminöser Niederschlag ausfällt, welcher die gesuchte Diphenylamin-3-10-dicarbonsäure darstellt. Diese wird heiss abfiltriert, um noch anwesende Ausgangsmaterialien zu entfernen, und mit heissem Wasser ausgewaschen. Man erhält auf diese Weise 1,6 g bei 268 ° schmelzendes Rohprodukt. 50 % Ausbeute. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man die Säure rein in Form von kleinen grauen Krystallen, die bei 272—273 ° schmelzen.

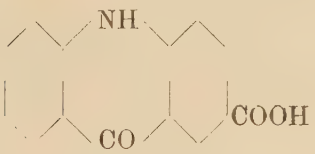
Elementaranalyse:

0,1211 g Subst. gaben 6,1 ccm N bei 16 ° und 738 mm
0,1251 g Subst. gaben 0,0519 g H_2O und 0,3005 g CO_2

Berechnet für $C_{14}H_{11}O_4N$:	Gefunden:
N = 5,45 %	N = 5,70 %
C = 65,37 %	C = 65,51 %
H = 4,28 %	H = 4,60 %

Die Diphenylamin-3-10-dicarbonsäure ist unlöslich in Wasser, Benzol, Chloroform und Ligroin, löslich in heissem Alkohol und Äther mit schwach grüngelber Färbung. Sie löst sich leicht in kalter Natronlauge und kalter concentrierter Schwefelsäure zu schwach brauner Lösung, während heisse concentrierte Schwefelsäure eine braungelbe Flüssigkeit mit stark blaugrüner Fluorescenz gibt.

Acridon-3-carbonsäure.



Die Kondensation der Diphenylamin-3-10-dicarbonsäure zur Acridon-3-carbonsäure wurde mit der zehnfachen Gewichtsmenge concentrierter Schwefelsäure ausgeführt.

1 g Diphenylamindicarbonsäure und 10 g concentrierte Schwefelsäure werden in einem Rundkolben 1½ Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Nach ungefähr einer Stunde geht die Farbe der ursprünglich braunen Lösung in dunkel grüngelb mit stark grünblauer Fluorescenz über. Man lässt noch eine halbe Stunde einwirken und dann langsam abkühlen, da auf diese Weise der Niederschlag leichter filtrierbar herauskommt. Die kalte Lösung wird vorsichtig mit Wasser stark verdünnt unter beständiger Abkühlung, und der dadurch entstandene grüne, voluminöse Niederschlag heiss abfiltriert, mit heissem Wasser

ausgewaschen bis das Filtrat keine Schwefelsäure mehr zeigt und getrocknet. Man erhält so eine Ausbeute an Rohprodukt, die quantitativ ist. Der Schmelzpunkt des Körpers liegt über 350 °. Da sich das Produkt nicht umkrystallisieren lässt, so reinigte ich es in folgender Weise:

Man stellt mit Dimethylsulfat den Methylester dar, krystallisiert denselben aus Methylalkohol um und verseift den reinen Ester mit Natronlauge in alkoholischer Lösung. Die Lösung zeigt fast sofort eine intensive blaugrüne Fluorescenz. Nun erhitzt man weiter bis sich ein Tropfen der Lösung in Wasser vollständig klar löst, verdünnt hierauf stark mit Wasser und destilliert den Alkohol ab. Die wässerige alkalische Lösung wird mit Salzsäure stark angesäuert, wodurch die reine Acridon-3-carbonsäure als graugrüner Körper gefällt wird. Man filtriert ab, wäscht mit Wasser aus und trocknet. Die Ausbeute ist quantitativ. Schmelzpunkt über 350 °.

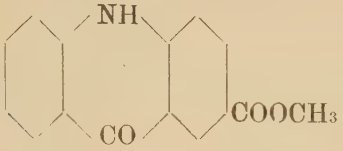
Elementaranalyse:

0,1216 g Substanz gaben 6,2 ccm N bei 13 ° und 739 mm
0,1047 g Substanz gaben 0,0379 g H_2O und 0,2682 g CO_2

Berechnet für $C_{14}H_9O_3N$:		Gefunden:	
N	5,85 %	N	5,83 %
C =	70,28 %	C =	69,95 %
H =	3,77 %	H =	3,97 %

Die Acridon-3-carbonsäure ist unlöslich in Wasser, Benzol und Ligroin, sehr schwer löslich in viel heissem Äther und Chloroform, unter fast unmerklicher Gelbfärbung. Alkohol löst die Acridon-3-carbonsäure in geringer Menge mit brauner Färbung und etwas violetter Fluorescenz in der Hitze. Die Säure ist ferner leicht löslich in Natronlauge zu einer gelbgrünen Lösung mit stark blauer Fluorescenz und in concentrierter Schwefelsäure mit brauner Farbe und blaugrüner Fluorescenz.

Methylester der Acridon-3-carbonsäure.



Die Methylierung wurde annolog wie diejenige der Acridon-1-carbonsäure durchgeführt:

0,9 g Acridon-3-carbonsäure werden in 4 g (1 Molekül) 10 %ige Natriumcarbonatlösung gelöst. Die kalte gelbbraune Lösung wird mit 0,7 g ($1^1/_2$ Moleküle) Dimethylsulfat versetzt und tüchtig geschüttelt bis ein gelbgrüner krystallinischer Niederschlag ausfällt. Bei minimer Erwärmung geht die Reaktion bedeutend rascher vor sich. Fallen keine Krystalle mehr aus und ist alles Dimethylsulfat zersetzt, so erhitzt man in alkalischer Lösung zum Sieden, um die nicht methylierte Säure in Lösung zu bringen und filtriert heiss ab. Der Körper, welcher der gesuchte Methylester darstellt, wird mit heissem Wasser ausgewaschen und getrocknet. Die Mutterlauge wird nach dem Erkalten wiederum mit einigen Tropfen Dimethylsulfat versetzt, um noch vorhandene unangegriffene Säure zu methylieren. Auf diese Weise erhielt ich 0,9 g bei 331 ° schmelzendes Rohprodukt, was einer Ausbeute von 95 % entspricht. Durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol erhält man den Methylester rein in Form feiner graugelber Nadeln, welche bei 339 ° schmelzen. Man erhält so 90 % Ausbeute.

Elementaranalyse:

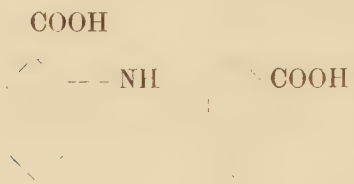
0,1290 g Substanz gaben 6,6 ccm N bei 12,5 ° und 726 mm
0,1205 g Substanz gaben 0,0476 g H_2O und 0,3149 g CO_2

Berechnet für $C_{15}H_{11}O_3N$:	Gefunden:
N = 5,53 %	N = 5,79 %
C = 71,14 %	C = 71,27 %
H = 4.34 %	H = 4,38 %

Der Acridon-3-carbonsäuremethylester ist unlöslich in Wasser, Äther und Benzol, sehr schwer löslich in Chloroform und Ligroin mit minim gelber Farbe. Heisser Alkohol löst ihn zu schwach gelber Lösung mit violetter Fluorescenz; ebenso löst den Acridoncarbonsäureester concentrierte Schwefelsäure mit schwach gelber Farbe und intensiv blauer Fluorescenz.

Condensation der o-Chlorbenzoësäure mit m-Amidobenzoësäure.

Diphenylamin-2-10-dicarbonsäure.



Nach einigen Proben analog wie die früher ausgeführten mit o- und p-Amidobenzoësäure fand ich folgende Annahmen als praktisch:

2,5 g o-chlorbenzoësaures Kalium werden erst in möglichst wenig Amylalkohol gelöst; ist das gelungen, so löst man 1,9 g (1 Molekül) mit Amidobenzoësäure in derselben Lösung vollständig auf, indem man eventuell noch etwas Amylalkohol zugibt. Jetzt versetzt man mit 1,3 g (1 Molekül) Natriumcarbonat und gibt eine kleine Messerspitze Kupferpulver hinzu und erhitzt am Rückflusskühler ca. 6 Stunden unter öfters kräftigem Umschütteln. Die erst dunkelbraune Lösung geht nach und nach in einen dunkel schwarzgrünen Brei über, der aus Natriumcarbonat, Kaliumchlorid und Kupfer besteht. Man macht mit Natriumcarbonatlösung stark alkalisch und treibt mit Wasserdampf den Amylalkohol über; dabei entsteht eine dunkle schwarzgrüne Lösung, aus der das Kupfer abfiltriert wird. Aus dem Filtrat fällt man die Säure mit verdünnter Salzsäure, ohne die Lösung erst erkalten zu lassen. Der dunkel grünbraune Körper wird heiss abfiltriert, mit heissem Wasser ausgewaschen und getrocknet. Auf diesem Wege erhält man 2,5 g Rohprodukt, welches bei 265° schmilzt. Ausbeute 76 %. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man die Diphenylamin-2-10-dicarbonsäure in Form von kleinen hellbraunen Krystallen, welche bei 272° schmelzen.

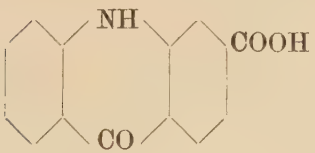
Elementaranalyse:

0,1230 g Substanz gaben 6,0 ccm N bei 16 ° und 737 mm
0,1303 g Substanz gaben 0,0530 g H_2O und 0,3113 g CO_2

Berechnet für $C_{14}H_{11}O_4N$:	Gefunden:
N = 5,45 %	N = 5,50 %
C = 65,37 %	C = 65,14 %
H = 4,28 %	H = 4,51 %

Die Diphenylamin-2-10-dicarbonsäure ist unlöslich in Wasser, Benzol, Chloroform und Ligroin, in heissem Äther löst sie sich in geringer Menge farblos und in heissem Alkohol leicht mit brauner Farbe. Natronlauge und kalte concentrierte Schwefelsäure lösen die Säure leicht zu schwach brauner Lösung, während heisse concentrierte Schwefelsäure schwach braune Flüssigkeit mit blauer Fluorescenz gibt.

Acridon-2-carbonsäure.



0,4 g Diphenylamin-2-10-dicarbonsäure werden mit 4 g (10fache Gewichtsmenge) concentrierter Schwefelsäure 1½ Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Die braune Lösung geht bald in eine gelbbraune mit blauer Fluorescenz über. Nach dem Erkalten behandelt man die Lösung vorsichtig mit Wasser, wodurch ein voluminöser dunkelgrüner Körper ausfällt, welcher die gesuchte Acridonsäure darstellt. Der Niederschlag wird durch etwa ein halbstündiges Kochen kristallinisch, wird heiss abfiltriert, mit heissem Wasser von der Schwefelsäure gereinigt und getrocknet. Man erhält so eine quantitative Ausbeute an Rohprodukt vom Schmelzpunkt 325 bis 332 °. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man 0,3 g reine Acridon-2-carbonsäure in Form von kleinen dunkelgrünen Krystallen, die über 350 ° schmelzen.

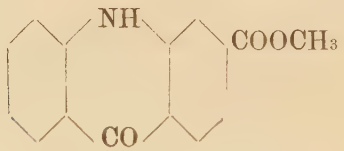
Stickstoffbestimmung:

0,1101 g Substanz gaben 5,6 ccm N bei 15 ° und 742 mm

Berechnet für $C_{14}H_9O_3N$:	Gefunden:
N = 5,85 %	N = 5,77 %

Die Acridon-2-carbonsäure ist unlöslich in Wasser, Benzol, Chloroform und Ligroin, löslich in heissem Äther unter minimer Gelbfärbung und heissem Alkohol zu brauner violett fluorescierender Lösung. Natronlauge und kalte concentrierte Schwefelsäure lösen den Körper mit gelblich grüner Farbe und blaugrüner Fluorescenz, während heisse concentrierte Schwefelsäure gelbbraune grün fluorescierende Lösung gibt.

Methylester der Acridon-2-carbonsäure.



Die Methylierung wurde wieder mit Dimethylsulfat durchgeführt: 0,7 g Acridon-2-carbonsäure werden in 4,5 g (1 Molekül) 10%ige Natriumcarbonatlösung gelöst. Nach dem Erkalten gibt man 0,8 g (1½ Moleküle) Dimethylsulfat hinzu und schüttelt kräftig bis keine Dimethylsulfattröpfchen mehr sichtbar sind; nun erwärmt man um nur wenige Grade, weil sich bei höherer Temperatur das Dimethylsulfat zersetzen würde, ohne auf die Säure genügend eingewirkt zu haben. Es fällt ein dunkelgrüner krystallinischer Körper aus, welcher am Rückflusskühler in alkalischer Lösung aufgekocht wird, um nicht methylierte Acridoncarbonsäure in Lösung zu bringen. Man filtriert heiss ab, wäscht mit heissem Wasser aus und trocknet. Auf diese Art und Weise erhält man 0,7 g bei 242 bis 250 ° schmelzendes Rohprodukt. Ausbeute 70 %. Um den Körper zu reinigen, krystallisiert man aus Methylalkohol um und erhält in Form dunkelgrüner winziger Krystalle den Acridon-2-carbonsäuremethylester rein. Schmelzpunkt 309 bis 310 °.

Stickstoffbestimmung:

0,1215 g Substanz gaben 6,4 ccm N bei 16° und 723 mm

Berechnet für $C_{15}H_{11}O_3N$:	Gefunden:
N 5,53 %	N 5,83 %

Der Acridon-2-carbonsäuremethylester löst sich sehr schwer in heissem Wasser farblos mit schwach blauer Fluorescenz; in heissem Äther entsteht schwache Gelbfärbung mit violetter Fluorescenz und in Ligroin zeigt sich sehr schwache Gelbfärbung. Alkohol und Chloroform lösen ihn in der Hitze zu brauner Lösung mit violetter Fluorescenz, während concentrierte Schwefelsäure eine grüngelbe Farbe mit blauer Fluorescenz hervorruft.

ZWEITER TEIL

ÜBER

2-AMIDO-NAPHTALIN-8-MERKAPTAN.

THEORETISCHER TEIL.

Schon seit einiger Zeit kennt man die sog. Schwefelfarbstoffe die aber nur durch mehr oder weniger gewalttätige Reaktionen erhalten werden, indem man die verschiedensten organischen Körper mit Schwefelalkalien und Schwefel schmilzt, bezw. auch in concentrierten Lösungen kocht. Aus diesen Darstellungsmethoden konnten aber auf die Konstitution der erhaltenen Farbstoffe keine sichere Schlüsse gezogen werden. Aus einem Darstellungsverfahren des dem Immedialreinblau identischen Schwefelfarbstoff durch die *Clayton Comp.*[1]) kam man auf die Vermutung, dass der Farbstoffcharakter der Schwefelfarbstoffe durch eine oder mehrere Disulfidgruppen bedingt sei und dass diese letzteren sich bei der Lösung in Schwefelalkalien spalten und zu den Merkaptanen, gleichsam den Leukobasen, reduzieren, die sich auf der Faser dann wieder zum Disulfid, dem Farbstoff oxydieren.

Bei synthetischen Versuchen über Azo-Schwefelfarbstoffe kamen *Fichter* und *Fröhlich* (Privatmitteilung) zu der Überzeugung, dass zur Bildung eines Schwefelfarbstoffes mindestens zwei SH- resp. -S-S-Gruppen an eine chromophore Gruppe angehängt nötig sind. Sie fanden auch, dass die Löslichkeit in Schwefelalkali mit der Anzahl der -S-S-Gruppen zunimmt.

Es war nun meine Aufgabe, ein Amidonaphtalinmerkaptan darzustellen, dasselbe mit einem andern Thiokörper zu kuppeln und den dadurch entstehenden Farbstoff auf seine Eigenschaften gegenüber denjenigen der Schwefelfarbstoffe zu untersuchen.

In dem gesuchten Amidothionaphtalin sollte die NH_2-Gruppe in β-Stellung sich befinden, und die SH-Gruppe eine Stellung einnehmen, welche die Kupplungsmöglichkeit des β-Naphtylaminkomplexes nicht in Frage stellte.

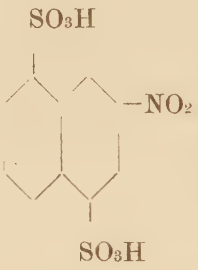
[1]) D. R. P. 140964

Ich stellte zu diesem Zwecke erst eine grössere Menge β-Nitronaphtalin dar und sulfurierte dann mit rauchender Schwefelsäure unter Eiskühlung. Das Resultat dieser Operation waren eine Monosulfosäure und eine Disulfosäure, die in Form der Natriumsalze isoliert, in die Chloride verwandelt und durch fraktionierte Krystallisation dieser getrennt wurden.

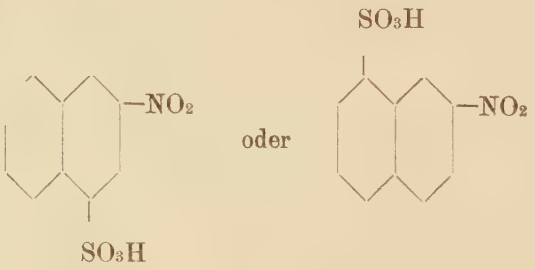
Wenn β-Nitronaphtalin bei niedriger Temperatur sulfuriert wird, so ist anzunehmen, dass die Sulfogruppe in eine α-Stellung eintritt, und zwar kommen folgende drei Formeln in Frage:

2 : 4 2 : 5 2 : 8

Zur Entscheidung kann dienen die Tatsache, dass eine Disulfosäure neben der Monosulfosäure entsteht. In der Disulfosäure stehen die Sulfogruppen zu einander in der Stellung 1 : 5, also muss sie die Konstitution

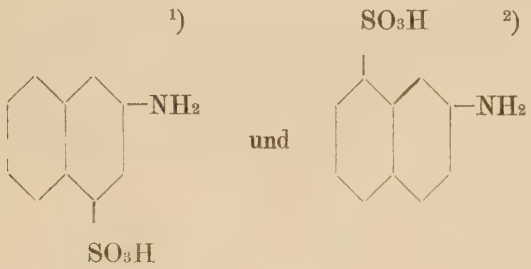


haben, da nicht anzunehmen ist, dass eine Sulfogruppe in die 1-Stellung neben NO_2 tritt. Die Disulfosäure muss sekundär aus der Monosulfosäure entstehen; die letztere also kann nur



sein.

Zur Entscheidung zwischen diesen beiden Formeln reduzierte ich die Nitromonosulfosäure mit Zinnchlorür und Salzsäure zur Aminomonosulfosäure. Die beiden in Frage kommenden Isomeren



sind bekannt.

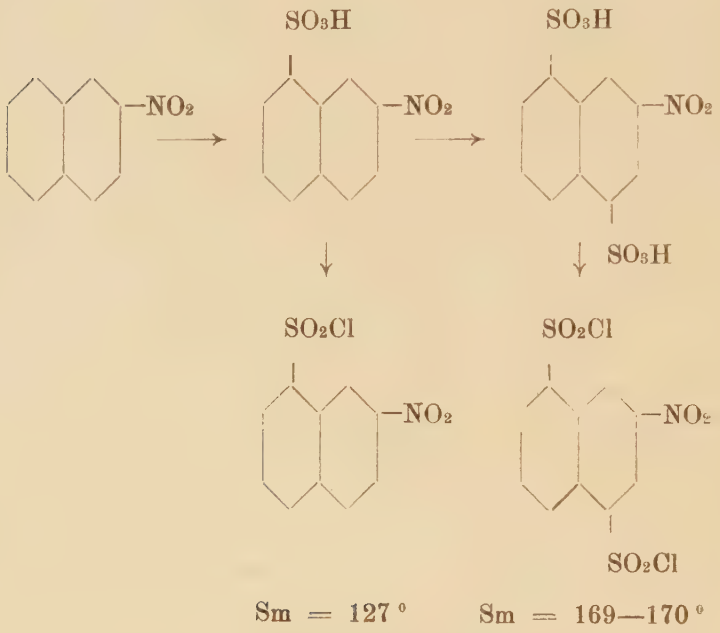
Eigenschaften der Säuren 2 : 4 und 2 : 8. [3]

	2-4-Naphtylaminsulfosäure	2-8-Naphtylaminsulfosäure
Eigenschaften der freien Säure	Lange Nadeln mit 1 Molekül aq.	Kleine verfilzte Nadeln ohne aq.
Verhalten gegen Diazoverbindungen	Farbstoffe	Keine Farbstoffe
Kaliumsalz	Kleine Nadeln mit 1,5 aq.	Sechsseitige Täfelchen 0,5 aq.

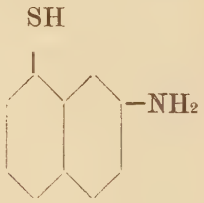
Die Eigenschaften der von mir erhaltenen Säure stimmen am besten auf die Formel 2 : 8. Diese Säure kuppelt mit Diazoverbindungen wenigstens in alkalischer Lösung nicht zu roten Azofarbstoffen, sondern zu gelben Diazoamidokörpern. *O. Witt* [4]) teilte mit, dass alle bekannten β-Naphtylaminmonosulfosäuren unter geeigneten Be-

[1]) Fr. IV. 535.
[2]) Fr. IV. 535. Ann. 275, 280. B. 20. 2099.
[3]) Fr. IV. 535.
[4]) B. 21 (R). 813.

dingungen mit Dinitrodiazobenzol kuppeln, und *Noelting* und *Bianchi* [1]) fanden, dass 2 : 8-Aminonaphtylsulfosäure mit p-Nitrodiazobenzol kombiniert in alkalischer Lösung einen gelben Diazoamidokörper gibt, in saurer Lösung aber einen ponceau-roten Azofarbstoff. Dies letztere Verhalten besitzt auch meine Naphtylaminsulfosäure. Demgemäss würde die Sulfurierung des β-Nitronaphtalins also aufzufassen sein nach:

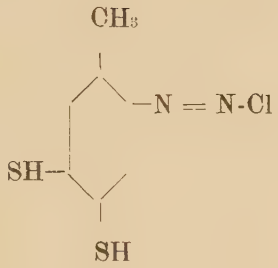


Das 2-Nitronaphtalin-8-sulfochlorid habe ich dann mit Zinnchlorür und Salzsäure reduziert zum 2-Aminonaphtyl-8-merkaptan.



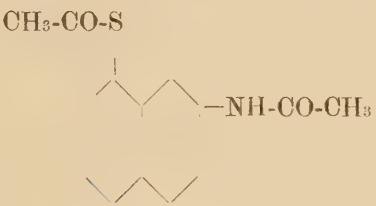
[1]) Arch. des sc. phys. et nat., Genève [4] 6. 399—400.

Das Chlorhydrat desselben kombiniert sich mit diazotiertem Aminotolyldimerkaptan:



zu einem roten Azo-Schwefelfarbstoff, der aber keine Vorzüge aufweist gegenüber der Kombination mit β-Naphtylamin.

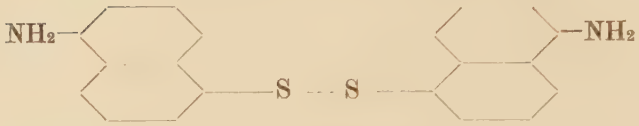
Das 2-Aminonaphtyl-8-merkaptan gibt ein Diacetylderivat:



in leicht zu krystallisierenden Nadeln aus Alkohol, und durch Verseifung mit alkoholischem Kaliumhydroxyd beim Behandeln mit Luft resultiert daraus schliesslich das Disulfid

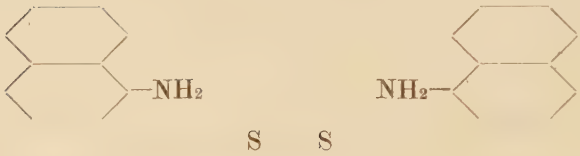
das mit den bisher bekannten Disulfiden:

vide: *Jacobson* und *Klein* B. 26. 2367



Sm 192—193°

vide: *Ekbom* B. 23. 1121.



Sm 131—132°

vide: *Jacobson* B. 20. 1900.

vide: *Ekbom* B. 24. 332.

isomer ist; sich aber als solches mit Diazokörpern nicht kuppeln lässt.

PRAKTISCHER TEIL.

β-Nitronaphtalin aus β-Naphtylamin.

Ich hielt mich in erster Linie an die Angaben von *Hantzsch* und *Blagden*[1]) nach welchen eine wässerige Lösung von β-Naphtalindiazoniumsulfat oder ebenso eine in üblicher Weise diazotierte Lösung von β-Naphtylaminsulfat in ein Gemisch von Cuprocuprisulfit *(Chevreuil*[2]*)* und Kaliumnitrit unter Umrühren eingetragen wurde. Ich erhielt aber auf diese Weise nur sehr ungünstige Resultate.

Nach mehreren Diazotierungsversuchen fand ich es am besten, mit festem reinem Diazoniumsalz zu arbeiten.

4 g β-Naphtylamin, 160 ccm Alkohol, 40 ccm conc. Schwefelsäure zusammen gebracht geben eine siedend heisse, klare Lösung; eventuell muss man schon während des Mischens abkühlen. Man lässt nun stehen bis die Temperatur auf 30° gesunken ist und diazotiert dann mit 5,6 bis 6 ccm Amylnitrit, das langsam in kleinen Portionen zugesetzt wird, mit der Vorsicht, dass die Temperatur nie über 35° steigt. Dann vermischt man nach einer halben oder einer Stunde mit Äther bis das Diazoniumsalz auszufallen beginnt und kühlt dann mit Eiswasser. Nach einer weitern Stunde kann man absaugen. Will man den Körper reinigen, so löst man ihn in Methylalkohol und fällt wieder mit Äther aus. In dieser Weise erhält man ziemlich farblose Krystallblättchen. Die Methode stützt sich in der Hauptsache auf die Angaben von *Knaevenagel*[3]). Das β-Naphtalindiazoniumsulfat löst sich leicht in Wasser und Alkohol und ist unlöslich in Äther. Es verpufft beim Erhitzen, ist aber durch Schlag nur schwer zur Explosion zu bringen.

[1]) B. 33. 2553.
[2]) Ann. Chim. Phys. 83. 181.
[3]) B. 28. 2052.

Bei richtig geleiteter Diazotierung erhielt ich aus 4 g β-Naphtylamin 6,7 g Diazoniumsalz = 95,6 % Ausbeute der Theorie.

Je 6 g trockenes Diazoniumsulfat werden bei Zimmertemperatur mit 10 g Chevreuil'schem Salz in eine concentrierte wässerige Lösung von 20 g Kaliumnitrit eingetragen und tüchtig gerührt. Das Diazoniumsalz reagiert trocken eben so gut, wie wenn man es erst in Eiswasser gelöst hatte. Hat die lebhafte Stickstoffentwicklung nachgelassen, so vereinigt man mehrere dieser Portionen in einem grossen Stutzen und rührt noch einige Stunden stark mit der Turbine. Das Reaktionsprodukt wird nun schwach alkalisch gemacht und mit Wasserdampf übergetrieben. Als Destillat erhält man erst eine milchartige Flüssigkeit, aus der nach kurzer Zeit das β-Nitronaphtalin schwach gelblich ausfällt. Auf diesem Wege ist es gelungen die Ausbeute ziemlich hoch zu steigern, so dass man aus 42 g Diazoniümsulfat bis zu 10,2 g β-Nitronaphtalin erhält. Ausbeute = 35,5 % der Theorie. Aus Alkohol umkrystallisiert, bildet das β-Nitronaphtalin kleine gelbliche Nadeln vom Schmelzpunkt 78 °.

Sulfurierung des β-Nitronaphtalins.

Zum Sulfurieren darf nur aus Alkohol umkrystallisiertes Material verwendet werden. 10 g β-Nitronaphtalin feinst gepulvert, werden langsam in 50 g eisgekühlte rauchende Schwefelsäure eingetragen und zwar unter häufigem Bewegen des Kölbchens im Eiswasser. Jede Eingetragene Portion verflüssigt sich zunächst und löst sich dann glatt auf. Wenn alles vollkommen homogen geworden ist, so giesst man auf 100 g Eis und erzielt dadurch die Abscheidung der freien Sulfosäuren. Da sich aber diese nicht gut umkrystallisieren lassen, so empfiehlt es sich vielmehr so zu verfahren: Man giesst das fertige Sulfurierungsgemisch nicht auf 100, sondern auf 150 g Eis, wodurch eine oft nicht ganz klare Lösung erzielt wird. Dann vermischt man mit 150 ccm filtrierter gesättigter Kochsalzlösung. Es tritt im ersten Moment Klärung der Lösung ein, nachher aber fällt sofort ein reichlicher Niederschlag der Natriumsalze aus. Sie können gereinigt werden durch Auflösen in warmem Wasser und wieder Fällen mit conc. Kochsalzlösung. 10 g β-Nitronaphtalin gaben 17 g Natriumsalz.

Darstelluug der Chloride der β-Nitronaphtalinsulfosäuren.

Auf ein Molekül Natriumsalz, berechnet auf

$$C_{10}H_6 \begin{cases} NO_2 \\ SO_3Na, \end{cases}$$

werden zwei Molekül Phosphorpentachlorid gegeben und gemischt. Die Reaktion tritt sofort ein, wenn man einen Schuss Phosphoroxychlorid zugibt. Ist die erste Reaktion zu Ende, so erwärmt man gelinde bis ein gleichmässig grauer Brei entsteht. Dieser wird in ein Kölbchen mit Eiswasser gegossen und so lange geschüttelt bis die Säurechloride in den krystallinischen Zustand übergehen, dann abfiltriert, getrocknet und aus thiophenfreiem Benzol umkrystallisiert. 2 g sulfosaures Natrium gaben 1,7 g Sulfochlorid. Aus dem Benzol resultieren zwei Körper, der eine weniger lösliche in kleinen fast farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 169—170 °, der andere in grossen schwach gelben Prismen mit dem Schmelzpunkt 127 °. Beide Chloride enthalten kein Krystallbenzol. Die Chlorbestimmungen ergaben, dass das Chlorid einer Mono- und das einer Disulfosäure vorliegt.

I. Sulfochlorid vom Schmelzpunkt 127 °

0,1680 g Substanz gaben 0,0910 g AgCl

Berechnet für $C_{10}H_6O_4NSCl$:	Gefunden:
Cl = 12,91 %	Cl = 12,85 %

II. Sulfochlorid vom Schmelzpunkt 169—170 °

0,1899 g Substanz gaben 0,1501 g AgCl

Berechnet für $C_{10}H_5O_6NS_2Cl_2$:	Gefunden:
Cl = 19,29 %	Cl = 19,32 %

Verseifung des 2-Nitronaphtalin-8-sulfochlorides zur 2-Nitronaphtalin-8-sulfosäure.

Eine Verseifung mit Wasser in einem Kolben am Rückflusskühler ging nicht vor sich, auch bei mehrstündigem Erhitzen nicht. Behandelt man dagegen das Chlorid mit Wasser im Einschmelzrohr und erhitzt dasselbe ca. 3 Stunden auf 150 °, so geht die Verseifung glatt vor sich, und man erhält eine schwach gelbe Lösung. Man verdampft fast zur Trockne, lässt die freie Säure auskrystallisieren und erhält sie als kleine weisse Nadeln. Da sie sich sehr schlecht umkrystallisieren lässt, wurde das Bariumsalz dargestellt und analysiert. Die ziemlich concentrierte Säurelösung wird vorsichtig mit doppelt normaler Bariumchloridlösung (nicht mehr als $^1/_2$ Molekül $BaCl_2$) versetzt, wonach das β-nitronaphtalin-8-sulfosaure Barium sofort ausfällt. Es krystallisiert langsam aus Wasser in kleinen weissen Nadeln aus.

Aus 2 g Chlorid erhält man 2,4 g Bariumsalz. Ausbeute 95 % der Theorie.

Wasserbestimmung:

0,1679 g Substanz gaben 0,0089 g H_2O Verlust.

Berechnet für $C_{10}H_6O_5NSba^1) + 1H_2O$:	Gefunden:
H_2O = 5,31 %	H_2O = 5,30 %

Bariumbestimmung:

0,1590 g Substanz gaben 0,0584 g $BaSO_4$

Berechnet für $C_{10}H_6O_5NSba$:	Gefunden:
Ba = 21,42 %	Ba = 21,63 %

[1]) ba = $^1/_2$ Ba

Reduktion der 2-Nitronaphtalin-8-sulfosäure zu 2-Naphtylamin-8-sulfosäure.

Die durch Verseifung des Sulfochlorides und Eindampfen der Lösung erhaltene Nitronaphtalinsulfosäure wird mit Zinnchlorür und Salzsäure reduziert. 4 g Säure werden in eine Lösung von 10,8 g Zinnchlorür (3 Moleküle), in 22,5 ccm conc. Salzsäure (auf 4 Teile $SnCl_2$ 10 Teile conc. HCl) eingetragen und mit wenig Wasser bis zur vollständigen Lösung erwärmt. Um die Reaktion rasch einzuleiten, gibt man einige Stückchen granulierten Zinns hinzu. Ist die Reduktion beendet, so verdünnt man stark mit Wasser und leitet Schwefelwasserstoff ein, um das Zinn zu entfernen. Dann filtriert man und dampft das Filtrat im Vacuum unter Einleiten eines schwachen Leuchtgas- oder Wasserstoffstromes fast bis zur Trockne, d. h. bis zur Vertreibung der Salzsäure ein. Dampft man einfach offen ab oder destiliert man, so oxydiert sich die Amidosulfosäure und wird dunkelbraun bis schwarz. Man löst den Rückstand in Wasser und leitet nochmals Schwefelwasserstoff ein, um die letzten Anteile von Zinnchlorür zu entfernen. Diese Operation wird so lange durchgeführt bis die Naphtylaminsulfosäure vollständig aschenfrei ist.

4 g Nitronaphtalinsulfosäure gaben 2,5 g Naphtylaminsulfosäure. Ausbeute 71 % der Theorie. Sie lässt sich langsam in kleinen weissen Nadeln aus Wasser umkrystallisieren; ist ziemlich schwer löslich in Wasser und enthält kein Krystallwasser.

Schwefelbestimmung:

0,1742 g Substanz gaben 0,1805 g $BaSO_4$

Berechnet für $C_{10}H_9O_3SN$:	Gefunden:
S = 14,34 %	S = 14,22 %

Um auch die Eigenschaften des Kaliumsalzes kennen zu lernen, wurde die Säure genau mit Kaliumkarbonat neutralisiert und das Kaliumsalz aus Wasser umkrystallisiert. Es resultieren kleine, fast farblose Nadeln, die feucht, sich an der Luft etwas dunkler färben. Die wässerige Lösung fluoresciert stark blau.

Wasserbestimmung:

0,1719 g Substanz gaben 0,0055 g H_2O Verlust

Berechnet für $C_{10}H_8O_3SNK + {}^1/_2H_2O$:	Gefunden:
H_2O = 3,33 %	H_2O = 3,19 %

Kaliumbestimmung:

0,1618 g Substanz gaben 0,0542 g K_2SO_4

Berechnet für $C_{10}H_8O_3SNK$:	Gefunden:
K = 14,94 %	K = 15,01 %

Reduktion des 2-Nitronaphtalin-8-sulfochlorides zum 2-Aminonaphtyl-8-merkaptan.

Bei dieser Reduktion verfährt man wie oben mit Zinnchlorür, Salzsäure und einigen Zinnstücken. 5 g Sulfochlorid werden in die Lösung von 25 g Zinnchlorür (6 Moleküle) und 50 ccm conc. Salzsäure eingetragen. Durch beständiges Schütteln und Erwärmen mit wenig Wasserzusatz löst sich jede Portion vollständig auf. Ist alles in Lösung gegangen, so giesst man in einen Kolben, um das noch anwesende metallische Zinn zu entfernen. Im Kolben krystallisiert sofort das Chlorhydrat des Amidomerkaptans vermischt mit dem Zinndoppelsalz aus; man filtriert und behandelt den Rückstand mit Schwefelwasserstoff, oder entfernt die Zinnverbindungen durch wiederholtes Fällen des Amidonaphtylmerkaptanchlorhydrates aus der wässrig salzsauren Lösung mit Salzsäuregas. Führt man 2 bis 3 Mal diese Operation durch, so erhält man den Körper in weissen Nadeln vollständig aschenfrei. Auch aus der Mutterlauge ist auf diese Weise noch etwas auszufällen.

5 g Sulfochlorid gaben 2,5 g 2-Amidonaphtyl-8-merkaptanchlorhydrat.

Ausbeute = 64 % der Theorie.

Chlorbestimmung:

0,1667 g Substanz gaben 0,1136 g AgCl

Berechnet für $C_{10}H_{10}SNCl$:	Gefunden:
Cl = 16,78 %	Cl = 16,85 %

Schwefelbestimmung:

0,1713 g Substanz gaben 0,0190 g $BaSO_4$

Berechnet für $C_{10}H_{10}SNCl$:	Gefunden:
S = 15,13 %	S = 15,23 %

Diacetylderivat des 2-Amidonaphtyl-8-merkaptans.

Um das Merkaptan in sein Diacetylderivat überzuführen, wurden 1 g des oben dargestellten Chlorhydrates mit 0,8 g wasserfreiem Natriumacetat (2 Moleküle) gemischt und mit wenig Essigsäureanhydrid zu einem Brei angerührt. Die Reaktion tritt sofort ein und ist nach höchstens viertelstündigem Erwärmen beendigt. Die entstandene braune Lösung wird in einen Kolben mit Eiswasser gegossen und längere Zeit kräftig geschüttelt, bis der anfangs schmierige Körper in schmutzigweisse Krystalle übergeht und dann abfiltriert und ausgewaschen. Ist das Essigsäureanhydrid nicht durch genügend Eiswasser zersetzt, so entstehen beim Umkrystallisieren aus Alkohol Schwierigkeiten, indem ein grosser Teil des Acetylderivates als braune Schmiere zurückbleibt und nur schwer wieder zum Krystallisieren gebracht werden kann. Aus Alkohol fallen kleine farblose Nadeln aus vom Schmelzpunkt 198 °. Aus 1 g Merkaptanchlorhydrat resultierten 1 g Diacetylderivat. Ausbeute = 83,3 % der Theorie.

Schwefelbestimmung:

0,1544 g Substanz gaben 0,1424 g $BaSO_4$

Berechnet für $C_{14}H_{13}O_2SN$:	Gefunden:
S = 12,36 %	S = 12,62 %

Elementaranalysen:

0,2263 g Substanz gaben 11,2 ccm N bei 21 ° und 742 mm

0,1635 g Substanz gaben 0,0752 g H_2O und 0,3871 g CO_2

Berechnet für $C_{14}H_{13}O_2SN$:	Gefunden:
N = 5,40 %	N = 5,52 %
C = 64,86 %	C = 64,57 %
H = 5,02 %	H = 5,14 %

Durch das reine Diacetylprodukt kam ich durch Verseifung zum reinen Diamidodinaphtyldisulfid.

2-Diamidodinaphtyl-8-disulfid.

Die Verseifung des Diacetylderivates vollzieht sich rasch und glatt mit alkoholischem Kali am Rückflusskühler. 1 g Diacetylderivat und 0,25 g Kali (2 Moleküle) in Alkohol gelöst (KOH : Alkohol = 1 : 3) am Rückflusskühler erhitzt, gehen sofort in Lösung und sind nach ca. 10 Minuten vollständig verseift. Die Lösung wird ca. auf das dreifache Volumen mit Wasser verdünnt, erwärmt und ein starker Luftstrom durch die noch heisse Lösung geleitet. Es tritt rasch eine

milchige Trübung ein, die allmälig fein krystallinisch wird und das Diamidodinaphtyldisulfid darstellt. Die Verseifung vollzieht sich quantitativ. Das abfiltrierte und getrocknete Disulfid wird aus Alkohol auskrystallisiert, aus welchem es in kleinen, glänzenden, fast farblosen Nadeln ausfällt, vom Schmelzpunkt 232 °.

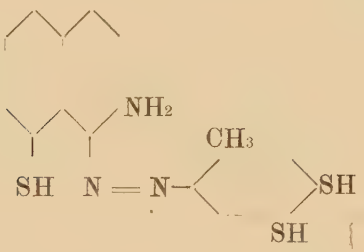
Schwefelbestimmung:

0,1094 g Substanz gaben 0,1477 g $BaSO_4$

Berechnet für $C_{20}H_{16}N_2S_2$ [$C_{10}H_8NS$]: S = 18,39 %

Gefunden; S = 18,53 %

Darstellung des Azoschwefelfarbstoffes:



Man löst das 2-Aminonaphtyl-8-merkaptanchlorhydrat in stark verdünnter Salzsäure und kühlt hernach auf ca. — 5 ° ab. Bevor man kuppelt muss die Salzsäure mit Natriumacetatlösung abgestumpft werden. Auf 1 Molekül Aminonaphtylmerkaptanchlorhydrat wird 1 Molekül in üblicher Weise diazotiertes 2-Aminotolyl-4-5-dimerkaptanchlorhydrat in Lösung zugegeben und mit der Turbine stark gerührt. Der Azoschwefelfarbstoff füllt sofort in dunkelroten Flocken aus und kann nach ca. 15 Minuten abfiltriert und getrocknet werden.

Eine Ausfärbung auf ungebeizte Baumwolle wurde folgendermassen bewerkstelligt:

10 bis 15 % Natriumsulfid (bezogen auf das Gewicht der Baumwolle) werden in Wasser gelöst und darin 10 % Farbstoff eingetragen. Nach kurzem Erhitzen entsteht eine völlig klare dunkelrote Lösung,

in welcher die Baumwolle ca. eine Stunde gekocht wird. Ein Zusatz von 20 % Kochsalz erzielt ein egaleres Anfärben. Die auf diese Weise ziemlich tiefrote Baumwolle wird gewaschen und an der Luft getrocknet. Dabei geht die dunkelrote Nüance in eine helle gelbrote über, da das durch Luftoxydation gebildete Disulfid gelbrot gefärbt ist. Die Lichtächtheit lässt sehr viel zu wünschen übrig.

Zusammenstellung der Resultate.

1. Condensiert man o-chlorbenzoësaures Kalium mit concentriertem Ammoniak und Kupferpulver, so erhält man Diphenylamin-1-10-dicarbonsäure und Anthranilsäure.
2. Condensiert man o-chlorbenzoësaures Kalium mit Anthranilsäure und Kupferpulver in Amylalkohollösung unter Beigabe von wenig Natriumcarbonat, so resultiert Diphenylamin-1-10-dicarbonsäure.
3. Erhitzt man Diphenylamin-1-10-dicarbonsäure mit concentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbad, so entsteht Acridon-1-carbonsäure.
4. Acridon-1-carbonsäure in Natriumcarbonatlösung mit Dimethylsulfat geschüttelt, gibt den Acridon-1-carbonsäuremethylester.
5. Acridon-1-carbonsäure in Benzollösung mit Phosphorpentachlorid und Aluminiumchlorid erwärmt, liefert 1-Benzoylacridon.
6. Condensiert man o-chlorbenzoësaures Kalium mit p-Amidobenzoësäure und Kupferpulver in Amylalkohollösung, so resultiert Diphenylamin-3-10-dicarbonsäure.
7. Erhitzt man Diphenylamin-3-10-dicarbonsäure mit concentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbad, so entsteht Acridon-3-carbonsäure.
8. Acridon-3-carbonsäure in Natriumcarbonatlösung mit Dimethylsulfat geschüttelt, gibt den Acridon-3-carbonsäuremethylester.
9. Condensiert man o-chlorbenzoësaures Kalium mit m-Amidobenzoësäure und Kupferpulver in Amylalkohollösung unter Beigabe von wenig Natriumcarbonat, so resultiert Diphenylamin-2-10-dicarbonsäure.
10. Erhitzt man Diphenylamin-2-10-dicarbonsäure mit concentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbad, so entsteht Acridon-2-carbonsäure.
11. Acridon-2-carbonsäure in Natriumcarbonatlösung mit Dimethylsulfat geschüttelt, gibt den Acridon-2-carbonsäuremethylester.

12. Sulfuriert man β-Nitronaphtalin unter Eiskühlung mit rauchender Schwefelsäure, so erhält man ca. $^2/_3$ 2-Nitronaphtalin-8-sulfosäure und ca. $^1/_3$ 2-Nitronaphtalin-4-8-disulfosäure.

13. Reduziert man 2-Nitronaphtalin-8-sulfosäure mit Zinnchlorür und Salzsäure, so entsteht 2-Aminonaphtyl-8-sulfosäure.

14. Reduziert man 2-Nitronaphtalin-8-sulfochlorid mit Zinnchlorür und Salzsäure, so resultiert 2-Aminonaphtyl-8-merkaptan.

15. Acetyliert man 2-Aminonaphtyl-8-merkaptan mit wasserfreiem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid, so entsteht das Diacetylderivat des 2-Aminonaphtyl-8-merkaptans.

16. Verseift man das Diacetylderivat des 2-Aminonaphtyl-8-merkaptans mit alkoholischem Kaliumhydroxyd und leitet Luft durch die erhaltene Lösung, so erhält man das 2-Diamidodinaphtyl-8-disulfid.

17. 2-Aminonaphtyl-8-merkaptan mit diazotiertem 2-Aminotolyl-4-5-dimerkaptan in saurer Lösung gekuppelt, liefert einen roten Azo-Schwefelfarbstoff.

Neue in dieser Arbeit beschriebene und analysierte Substanzen.

1. Diphenylamin-1-10-dicarbonsäure.
2. Diphenylamin-2-10-dicarbonsäure.
3. Diphenylamin-3-10-dicarbonsäure.
4. Acridon-1-carbonsäure.
5. Acridon-2-carbonsäure.
6. Acridon-3-carbonsäure.
7. Acridon-1-carbonsäuremethylester.
8. Acridon-2-carbonsäuremethylester.
9. Acridon-3-carbonsäuremethylester.
10. 1-Benzoylacridon.

11. 2-Nitronaphtalin-8-sulfosäure.
12. 2-Nitronaphtalin-8-sulfochlorid.
13. 2-Nitronaphtalin-4-8-sulfochlorid.
14. 2-Aminonaphtyl-8-merkaptanchlorhydrat.
15. Diacetylderivat des 2-Amidonaphtyl-8-merkaptans.
16. 2-Diamidodinaphtyl-8-disulfid.
17. Azo-Schwefelfarbstoff aus 2-Amidonaphtyl-8-merkaptan und 2-Amidotolyl-4-5-dimerkaptan.

VITA.

Ich, *Heinrich Adolf Hoz* wurde geboren am 5. Juni 1880 in Winterthur. Nach dem Besuche der Primarschulen von Aadorf (Thurgau) und der Sekundarschule daselbst (kurze Zeit auch in Lindau i./B., Thalwil, Zürich) bezog ich die Kantonsschule Frauenfeld (Industrieabteilung), woselbst ich mir im Herbst 1900 das Zeugnis der Reife erwarb. Ich entschloss mich zum Studium der Chemie und bezog im gleichen Jahre die chemische Abteilung des eidgen. Polytechnikums, absolvierte dasselbe 1904 und immatrikulierte mich hierauf an der Universität Genf, blieb zwei Semester und bezog dann die Universität Basel, woselbst ich im Herbst 1906 promovierte.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika der Herren:

In Zürich: *Rudio, Grubenmann, Keller, Pernet†, Bamberger, Treadwell, Lunge, Gnehm, A. Weber, Roth, Lorenz, Barbieri, Fiedler, Saitschick, Stern, Stiefel.*

In Genf: *F. Ullmann.*

In Basel: *F. Fichter, Nietzki, Hagenbach-Bischoff, C. Schmidt, Preiswerk.*

Basel, im November 1906.